

No English abstract available for RO 64550

4/7/77 (Item 7 from file: 351)

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002194452

WPI Acc No: 1979-004875/ 197931

Tetradecenyl acetate prepn. - by triphenyl linear-propyl phosphorane
condensn. with 10-carbomethoxy-decanal in dimethyl formamide

Patent Assignee: INST CHIM CLUJ-NAP (CHCL-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
RO 64550	A	19780830			197931	B

Priority Applications (No Type Date): RO 84813 A 19760213

Derwent Class: E17

International Patent Class (Additional): C07C-067/14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPUBLICA
SOCIALISTĂ
ROMÂNIA



CONSILIUL NAȚIONAL
PENTRU
ȘTIINȚA ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI MARCI

Nr. curent: 15770

DESCRIEREA INVENȚIEI 64550

① Complementară la invenția nr.:

② Dosar nr.: 84 813

③ Data înregistrării: 13.02.1976

④ Prioritate convențională:

⑤ Data:

⑥ Țara:

⑦ Certificat nr.:

⑧ Data publicării: 30.08.1978

⑨ Int. Cl.²: C 07 C 67/14

THE BRITISH LIBRARY

27 FEB 1970

SCIENCE & REFERENCE LIBRARY

⑩ Solicitant:

chim. Nicolae-Augustin-Ion
Popovici,
ing. Andrei Barabaș,
Cluj-Napoca
ing. Dumitru Mustea,
Turda
Eugen Maloș,
Cluj-Napoca

⑪ Inventator:

chim. Nicolae-Augustin-Ion
Popovici,
ing. Andrei Barabaș,
ing. Dumitru Mustea,
Eugen Maloș

⑫ Titular:

Institutul de chimie,
Cluj-Napoca

⑬ Procedeu de preparare a Z-11-tetradecen-1-il acetatului

1

Invenția se referă la prepararea Z-11-tetradecen-1-il acetatului, care este atrăgător sexual pentru fluturile *Ostrinia nubilalis*, dăunător al porumbului, pentru fluturile *Choristoneura rosaceana*, dăunător al merilor, și alte specii de lepidoptere dăunătoare.

În literatura de specialitate (Nature 1968, 219, 513) se descrie prepararea acestei substanțe pe următoarele două căi:

a) prin condensarea 10-Br-decan-1-il-2'-tetrahidropiranil eterului cu 1-butilitiu în amoniac lichid;

b) prin condensarea aldehidei propionice cu trifenilfosforanul obținut din 11-Br-undec-1-il-acetat.

Aceste metode din literatura de specialitate prezintă următoarele dezavantaje:

Metoda a): implică dificultăți practice legate de necesitatea folosirii amoniacului lichid; atât 1-butina cit și acetilena folosită pentru prepararea ei comportă pericol de explozie; sinteza necesită numeroase faze, toate cu lucru în atmosferă inertă și excluderea totală a umidității.

Metoda b): dă randamente foarte scăzute datorită trifenilfosforanului cu cation lungă, care în condițiile reacției Wi-

2

ttig are tendința de a se degrada în difenilalchilfosfinoxidul respectiv.

Procedeu, conform invenției, înlătură aceste dezavantaje prin aceea că se condensează trifenil-n-propil fosforan cu 10-carbometoxidecanal în dimetilformamidă.

Se dă mai jos un exemplu de aplicare a invenției:

Peste 1,39 g (25 milimol) de metoxid de sodiu uscat, într-un balon de 500 ml cu trei gaturi, prevăzut cu pînă de picurare, agitare mecanică și refrigerent de reflux, se toarnă 70...80 ml de dimetilformamidă absolută, menținând în balon o atmosferă inertă de metan pe tot cursul sintezei. Se agită 30 minute pentru omogenizare, după care se adaugă 13,4 g (31 milimol) de iodură de trifenil-m-propil fosfoniu. Se continuă agitarea 2 ore la temperatura camerei. Se formează o soluție roșu-orange de fosforan. Sub agitare puternică și răcire se picură 4,12 g (19 milimol) de 10-carbometoxidecanal dizolvat în 15 ml dimetilformamidă absolută, timp de 1 oră.

După adăugarea aldehidei se mai agită 4 ore, după care se lasă peste noapte. Se toarnă peste amestec 300 ml de apă și se

extrage cu *n*-hexan. Extractul se spală cu apă și se usucă peste sulfat de sodiu calcinat. După îndepărtarea solventului se distilează la vid înaintat. Se colectează fracțiunea fierbinte la 101°C/10⁻⁴ mm Hg. Randament 2,9 g.

Produsul intermediar astfel obținut a fost caracterizat prin spectrul infraroșu cu maxime de absorbție la 720 ($\nu_{C=C}$, cis), 1180, 1210, 1250, 1750, 2853, 2930 și 3110 cm⁻¹.

0,5 g (12,6 milimol) hidrură de litiu și aluminiu se activează prin agitare timp de 30 minute în 50 ml de eter absolut într-un balon de 500 ml cu trei gituri, prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator mecanic și refrigerent de reflux, protejat cu tub de clorură de calciu. Se picură timp de 2 ore o soluție de 2,9 g (12 milimol) de Z-11-tetradecenoat de metil în 25 ml de eter absolut. Soluția se mai agită 2 ore la temperatura camerei, după care se lasă peste noapte. Se adaugă 200 ml de acid sulfuric 10%. Se agită pînă la limpezirea amestecului, după care se separă stratul eteric, iar stratul apos se extrage cu 3 × 50 ml eter etilic. Soluțiile eterice reunite se spală cu apă, cu soluție de bicarbonat de sodiu 20%, din nou cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se evaporă eterul. Reziduul (2 g) se tratează cu 2 ml (15 milimol) de anhidridă acetică în 5 ml de piridină anhidră într-un balon de 50 ml. Se lasă 16 ore la temperatura camerei. Amestecul se toarnă peste gheață și se extrage cu eter etilic. Extractul se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se evaporă eterul și reziduul se distilează fracționat, culegînd produsul final la 75...80°C/10⁻⁴ mm Hg. Randament = 2,2 g, 45,6% față de 10-carbometoxidecanal.

Această substanță a fost găsită identică cu o probă etalon prin următoarele procedee analitice :

— spectru de absorbție în infraroșu cu benzi de absorbție la 720 ($\nu_{C=C}$, cis) 1040, 1250, 1380, 1475, 1755 ($\nu_{C=O}$), 2858, 2930, 2960 și 3008 cm⁻¹;

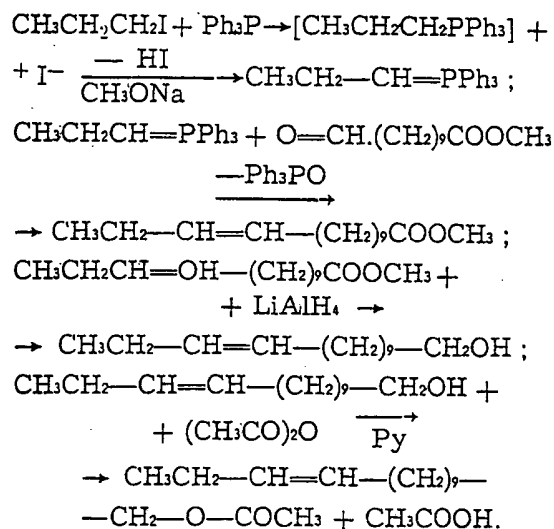
Șef sector examinare : chim. Georgeta Tenea

Examinator : ing. Cecilia Banc

— cromatografia în strat subțire ;
— gaz-cromatografic;

— rezonanță magnetică nucleară protonică, cu semnale la (δ , ppm față de TMS) ; 0,95 (3H, triplat, CH₃ poz 14) ; 1,28 (16 H, singlet lărgit, (CH₂), poz. 2-9) ; 2,05 (3 H, singlet -OCOCH₃) ; 1,8...2,2 (4 H, multiplet, (CH₂)₂, poz. 10 și 13) ; 4,05 (2 H, triplet, O-CH₂) ; 5,34 (2 H, multiplet, -CH=CH-).

Reacțiile care au loc sînt următoarele :



Procedul, conform invenției, are următoarele avantaje :

— permite prepararea produsului cu randamente superioare celor descrise în literatură ;

— permite obținerea produsului într-o instalație simplă ;

— evită folosirea intermediarilor acetilenici explozivi.

Revendicare

Procedeu de preparare a Z-11-tetradecen-1-il acetatului, caracterizat prin aceea că se condensează trifenil-n-propil fosforan cu 10-carbometoxidecanal în dimetilformamidă.